

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033762 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25D 5/42, 3/42(74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; STERNAGEL,  
FLEISCHER, GODEMEYER & PARTNER, An den  
Gärten 7, 51491 Overath (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007632

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juli 2003 (15.07.2003)(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(30) Angaben zur Priorität:  
02021402.9 25. September 2002 (25.09.2002) EP**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ALUMINAL OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Auf der Heide, 56424 Staudt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELLER, Jörg [DE/DE]; Am Lohmühlchen 28, 51766 Engelskirchen (DE). DE VRIES, Hans [NL/NL]; Zuppeldseweg 15, NL-8181 NG Heerde (NL). HÄRTEL, Matthias [DE/DE]; Königsforststrasse 32, 51109 Köln (DE).

A1

(54) Title: METHOD FOR ELECTROLYTIC COATING OF MATERIALS WITH ALUMINIUM, MAGNESIUM OR ALUMINIUM AND MAGNESIUM ALLOYS

WO 2004/033762 A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN BESCHICHTUNG VON WERKSTOFFEN MIT ALUMINIUM, MAGNESIUM ODER LEGIERUNGEN VON ALUMINIUM UND MAGNESIUM

(57) Abstract: The invention concerns a method for electrolytic coating of materials with aluminium, magnesium or aluminium and magnesium alloys. Said method is characterized in that the material is pretreated by being immersed in an electrolytic solution, wherein it is anodized, the electrolytic coating being performed immediately after in the same electrolytic solution.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einem Elektrolyten getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt.

## Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyten getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Qualität der abgeschiedenen Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Beschichtung verbessert.

**[0002]** Die Abscheidung von Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen auf Werkstoffen, die aus unedlen Metallen bestehen ist ein probates Mittel um diese Werkstoffe vor Korrosion zu schützen. Sie werden dabei gleichzeitig mit einer dekorativen Beschichtung versehen. Die schützende Metallschicht wird hierbei vorwiegend galvanisch auf dem Werkstoff abgeschieden. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schicht auf dem Werkstoff ohne die Aufbringung von metallischen Zwischenschichten zwischen besagter Metallschicht und dem Werkstoff erfolgt. Falls Zwischenschichten zwischen dem Werkstoff und der Oberflächenschicht aus Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierung aufgebracht sind, besteht die Gefahr der Kontaktkorrosion bedingt durch die aufgebrachte Zwischenschicht. Zusätzlich können thermische Probleme bedingt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht und der Zwischenschicht auftreten.

**[0003]** Zu den Elektrolyten, die sich im Stand der Technik bewährt haben, gehören Schmelzflusselektrolyte, wie Elektrolyte, die Aluminiumhalogenide oder Aluminiumalkylkomplexe enthalten. Allen diesen Elektrolytsystemen ist gemeinsam, dass der Werkstoff vor der Beschichtung an seiner Oberfläche gereinigt werden muss. So stellt sich vor allem bei Werkstoffen, die aus unedlen Metallen

bestehen welche eine Oxidschicht bilden, das Problem, dass diese Oxidschicht vor der Beschichtung vollständig entfernt werden muss. Falls die Oberfläche der Werkstoffe nicht vollständig gereinigt ist, führen auf der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen oder Reste der Oxidschicht des Metalls, aus dem der Werkstoff besteht, zu einer Beeinträchtigung der Haftung der nachfolgend elektrolytisch aufgebrachten Metallschicht. Weiterhin ist es möglich, dass an den Stellen, an denen Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind, gar keine Metallschicht aufgebracht wird, da die Verunreinigungen in der Regel nicht elektrisch leitend sind und somit eine elektrolytische Abscheidung an dieser Stelle verhindert wird.

10 Dies führt dann zwangsläufig zu Korrosionsproblemen des fertig beschichteten Werkstoffs an der Stelle, an der die Metallschicht nicht vollständig aufgebracht wurde.

**[0004]** DE-C3-22 60 191 beschreibt ein Verfahren zur Vorbereitung von Werkstoffen aus elektrisch leitfähigen Materialien. Hierbei wird der letzte zur 15 Formgebung der Werkstoffe dienende Verfahrensschritt, bei dem eine neue blanke Oberfläche auf dem Werkstoff entsteht, unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einem geeigneten Inertgas oder Inertflüssigkeitsmedium durchgeführt. Nachteilig stellt sich bei diesem Verfahren heraus, dass insbesondere bei der Verwendung von Inertflüssigkeitsmedium, welches die Oberfläche des 20 Werkstoffes bedeckt und somit in den Beschichtungselektrolyten verbracht werden kann, dieses nachfolgend den Elektrolyten verunreinigt oder hydrolysiert. Bei der Verwendung von Inertgasmedien zeigt sich bei der großtechnischen Anwendung das Problem, dass eine absolut sauerstofffreie Inertgasatmosphäre praktisch nicht zu realisieren ist. Spuren von Sauerstoff, die in der Inertgasatmosphäre 25 vorhanden sind, oxidieren sofort die blanke Metalloberfläche des Werkstoffes und führen so zu den bereits beschriebenen Qualitätseinbußen der nachfolgend galvanisch aufgebrachten Metallschicht. Wenn, wie in DE-C3-22 60 191 beschrieben, die blanke Oberfläche durch ein mechanisches Verfahren, wie z. B. Fräsen, Spanen, Sägen oder Bohren, oder durch starkes Verformen des Werkstoffes mit 30 z. B. Walzen oder durch Drahtziehen, Extrudieren oder anderen Verfahren durchgeführt wird, bedingen diese Verfahren eine Zunahme der Fertigungstoleranz des

fertigen Werkstoffes. Dies macht Werkstoffe, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, nicht geeignet für Anwendungen, bei denen eine hohe Qualitäts- und Fertigungskonstanz notwendig ist.

**[0005]** In der DE-AS-12 12 213 wird die Vorbehandlung eines Werkstoffes 5 in einer Schutzgasatmosphäre beschrieben. Alternativ kann die Oxidschicht an der Oberfläche des Werkstoffes dadurch entfernt werden, dass der Werkstoff vor Abscheidung der Aluminiumschicht im Elektrolyten, der aus Natriumfluorid und Aluminiumtriethyl hergestellt wird, anodisch geschaltet wird. Anschließend findet eine Umpolung des Stromes statt, sowie eine Abscheidung von Aluminium auf 10 dem Werkstoff. Nachteilig stellt sich heraus, dass der Elektrolyt nur zur Abscheidung von Aluminium auf Werkstoffen verwendet werden kann. Die Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Schichten ist nicht möglich, da durch die Anwesenheit von Halogenidionen in dem Elektrolyten bei der anodischen Polung unmittelbar unlösliche Magnesiumhalogenid-Verbindungen entstehen wür- 15 den, die eine Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium auf dem Werkstoff verhindern. Die entstehenden Magnesiumhalogenide würden sofort den Stromfluss im Elektrolyten durch Blockierung der Elektroden unterbinden.

**[0006]** DE-AS-21 22 610 beschreibt ein Verfahren zur anodischen Vorbehandlung von Leichtmetallen für die galvanische Abscheidung von 20 Aluminium. Die Reinigung der Bauteile erfolgt durch Behandlung der Leichtmetallwerkstoffe in einem Schmelzelektrolyten, wobei die Stoffe anodisch belastet werden. Die so gereinigten Leichtmetallwerkstoffe werden elektrolytfeucht, also noch mit dem Schmelzelektrolyten belastet, in eine Aluminierzelle eingesenkt. Hierbei ist nicht auszuschließen, dass noch 25 Luftsauerstoff an den vorbehandelten Werkstoff gelangt und diesen an der Oberfläche wieder oxidiert. Weiterhin findet eine Verunreinigung des Aluminierelektrolyten durch den Oberflächenbehandlungselektrolyten, der ein Schmelzelektrolyt ist, statt. Nur dann, wenn der Werkstoff aus Beryllium oder Aluminium besteht, ist es möglich, dass der Werkstoff in dem Schmelz- 30 elektrolyten, der zur Oberflächenbehandlung durch anodische Oxidation des Werkstoffes dient, auch zur galvanischen Abscheidung von Aluminium auf dem

Beryllium- oder Aluminiumwerkstoff benutzt wird. Der in DE-AS- 21 22 610 beschriebene Schmelzelektrolyt ist nur geeignet Beryllium- oder Aluminiumwerkstoffe vorzubehandeln, um diese nachfolgend in demselben Schmelzelektrolyten mit Aluminium zu beschichten. Der Schmelzelektrolyt ist nicht geeignet um Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf anderen Werkstoffen 5 galvanisch aufzubringen.

**[0007]** DE-A1-198 55 666 beschreibt einen Elektrolyten, der zur Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten geeignet ist. Der offenbare aluminium-organische Elektrolyt enthält  $K[AlEt_4]$  oder  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ , sowie 10  $Na[AlEt_4]$ , sowie Trialkylaluminium. Der Elektrolyt kann als toluolische Lösung vorliegen. Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten aus dem beschriebenen Elektrolyten wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus Aluminium/Magnesium-Legierung durchge- 15 führt. Bei dem beschriebenen Verfahren wird durch eine Vorelektrolyse die Elektrolytzusammensetzung so eingestellt, dass die abgeschiedene Schicht das gewünschte Aluminium/Magnesium-Verhältnis aufweist. Alternativ kann auch  $Mg[AlEt_4]_2$  zum Elektrolyten zugegeben werden. DE-A1-198 55 666 lehrt somit, dass das Verhältnis von Aluminium und Magnesium in der abgeschiedenen Alu- 20 minium/Magnesium-Schicht sehr stark von dem Konzentrationsverhältnis von Magnesium und Aluminium in dem Elektrolyten abhängt. Wie bei allen Verfahren des Standes der Technik ist eine große Sorgfalt bei der Vorbehandlung der zu beschichtenden Werkstoffe notwendig, da Verunreinigungen der Werkstoffoberfläche durch Oxidation oder durch andere Einflüsse zu einer verminderten Qualität 25 der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht führen.

**[0008]** Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren bereitzustellen, bei dem Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf Werkstoffen aufgebracht werden können, wobei die Qualität der Metallbeschichtung durch eine verbesserte Vorbehandlung des 30 Werkstoffes erhöht wird. So soll insbesondere ein Verfahren zur Verfügung ge-

stellt werden, bei dem die zu beschichtenden Werkstoffe zuverlässig und kostengünstig von anhaftenden Oxidschichten oder anderen Verunreinigungen befreit werden, wobei nach der Vorbehandlung der Werkstoffe eine erneute Verunreinigung oder Oxidation der Werkstoffe verhindert werden soll.

5 **[0009]** Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium gelöst, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in den Elektrolyten getaucht wird, dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel  $M[(R^1)_3Al-(H-Al(R^2)_2)_n-R^3]$  (I) und  $Al(R^4)_3$  (II) als Elektrolyt enthält und n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  gleich oder verschieden sein können, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist und als Lösungsmittel für den Elektrolyten ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel verwendet wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich den Werkstoff in dem Bad, in dem später die elektrolytische Beschichtung stattfindet, vorzubehandeln. Überraschenderweise werden Verunreinigungen, die dem nicht vorbehandelten Werkstoff anhaften, sowie vorhandene Oxidschichten auf dem Werkstoff abgelöst. Die Verunreinigungen, die somit in das Elektrolytbad eingebracht werden behindern überraschenderweise die Abscheidung von Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium auf dem Werkstoff nicht. Unlösliche Verunreinigungen können mittels geeigneter Filtrationssysteme kontinuierlich aus dem Elektrolytbad entfernt werden.

20 **[0010]** Es ist daher nicht mehr notwendig, die Werkstoffe nach der Vorbehandlung aus dem Vorbehandlungsbad in das Elektrolytbad zu überführen. Dieser Schritt, der immer die Gefahr einer erneuten Verunreinigung der Oberfläche des Werkstoffes birgt, kann so vermieden werden.

25 **[0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Elektrolyt als ein Gemisch aus den Komplexen  $K[AlEt_4]$ ,

Na[AlEt<sub>4</sub>] und AlEt<sub>3</sub> eingesetzt. Das molare Verhältnis der Komplexe zu AlEt<sub>3</sub> beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 3, wobei das Verhältnis von 1 : 2 bevorzugt ist.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform werden 0 bis 25 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% Na[AlEt<sub>4</sub>], bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen K[AlEt<sub>4</sub>] und Na[AlEt<sub>4</sub>] eingesetzt.

**[0013]** Vorzugsweise kann als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 Mol K[AlEt<sub>4</sub>], 0,2 Mol Na[AlEt<sub>4</sub>], 2,0 Mol AlEt<sub>3</sub> in 3,3 Mol Toluol eingesetzt werden.

**[0014]** Alternativ kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Elektrolyt ein Gemisch aus Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] und Na[AlEt<sub>4</sub>] und AlEt<sub>3</sub> eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] zu Na[AlEt<sub>4</sub>] 4 : 1 bis 1 : 1, wobei ein Verhältnis von 2 : 1 bevorzugt ist. Weiterhin ist bevorzugt, dass das molare Verhältnis von Na[AlEt<sub>4</sub>] zu AlEt<sub>3</sub> 1 : 2 ist.

**[0015]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 Mol Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>], 0,5 Mol Na[AlEt<sub>4</sub>] und 1 Mol AlEt<sub>3</sub> in 3 Mol Toluol eingesetzt.

**[0016]** Die elektrolytische Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 105°C durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur des Galvanisierungsbades von 91 bis 100°C.

**[0017]** Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium-, Magnesium-, oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung durchgeführt. Es ist allerdings auch möglich, nur eine Aluminium- oder eine Magnesiumanode zu verwenden.

**[0018]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die anodische Schaltung des Werkstoffes zur Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, wobei 5 bis 15 min bevorzugt sind, durchgeführt werden.

**[0019]** Die für die Vorbehandlung notwendige anodische Belastung der Werkstoffe wird mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt.

**[0020]** Als Werkstoff kann jeder Werkstoff verwendet werden, der zum galvanischen Abscheiden geeignet ist. Es ist bevorzugt, dass der Werkstoff aus einem Metall und/oder aus einer Metalllegierung besteht und/oder ein metallisierter, elektrolytbeständiger Werkstoff ist, der im Elektrolyt durch anodische Schaltung aufgelöst werden kann. Die zu beschichtenden Materialien sind vorzugsweise Gestellwaren, Schüttgutwaren oder Endlosprodukte wie Draht, Vierkantbleche, Schrauben oder Muttern.

**[0021]** Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Verunreinigungen oder Oxidschichten, die auf den Werkstoffen anhaften, sicher entfernt werden. Hierbei tritt überraschenderweise keine nachteilige Veränderung der Elektrolytzusammensetzung auf, die eine hochqualitative Abscheidung von Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen unterbinden würde. Weiterhin sind die galvanisch aufgebrachten Metallschichten fest anhaftend und homogen auf dem Werkstoff aufgebracht, da nach der Reinigung eine erneute Verunreinigung des Werkstoffes unterbunden wird. Neben den genannten Qualitätsvorteilen wird durch die genannten Verfahrensschritte zusätzlich eine Kostenoptimierung des Beschichtens von Formteilen mit Metallschichten erreicht.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium wird an den folgenden Beispielen erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

## Beispiele

### Beispiel 1

5 [0023] Phase a) Ein Stanzteil aus einer AlMg<sub>3</sub>-Legierung wurde zuerst 2 Minuten alkalisch gebeizt in einer Lösung von 100 g/l NaOH bei einer Temperatur von 60° C. Nach anschließendem Spülen in Wasser wurde das Teil in 10 % Salpetersäure dekapiert, anschließend gespült in destilliertem Wasser und getrocknet.

10 [0024] Phase b) Das trockene Teil wurde in einer mit Argon bzw. Stickstoff geflutete Beschichtungszelle eingebracht und nach einer Vorspülung in Toluol sofort im Beschichtungselektrolyt eingebracht. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus den Komplexen K[AlEt<sub>4</sub>], K[AlEt<sub>4</sub>] und AlEt<sub>3</sub> eingesetzt gelöst in Toluol. Als Gegenelektrode diente eine AlMg25-Legierungsplatte. Das zu beschichtende Produkt wurde zuerst anodisch gepolt und bei einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> 5 Minuten lang behandelt bei einer Elektrolytentemperatur von 95 C. Anschließend wurde umgepolt ohne das Teil aus dem Elektrolyten zu entfernen und sofort 45 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup> beschichtet. Es wurde eine AlMg-Legierungsschicht von ca. 14 µm Dicke abgeschieden.

20 [0025] Die Haftfestigkeit der Schicht wurde mittels Gitterschnitttest und Hitzeschocktest (1 h bei 220° C und Abschrecken in kältem Wasser) geprüft. Es zeigte sich, dass eine ausgezeichnete Haftung der abgeschiedenen Schicht auf dem Grundmaterial vorhanden war. Es konnten keine Ablösungen oder Blasen festgestellt werden.

### 25 Vergleichsbeispiel 1

[0026] Ein als Vergleichsprobe behandeltes Teil wurde wie in Beispiel 1 vorbehandelt und beschichtet, jedoch ohne anodischer Polung vorab. Die Schicht

konnte beim Gitterschnitttest als Folie abgezogen werden. Beim Hitzeschocktest zeigte die Schicht Blasen.

### Beispiel 2

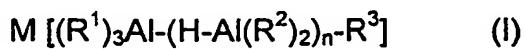
**[0027]** Ein Magnesiumdruckgussteil aus einer AZ-91-Legierung wurde mit 5 Korund (Körnung 0-50  $\mu\text{m}$ ) bei 2 bar Druck gestrahlt. Das Teil wurde danach sofort in die Inertgasatmosphäre der Beschichtungszelle eingebracht, in Toluol vorgespült und im Elektrolytbad eingetaucht wie in Beispiel 1 beschrieben. Zuerst wurde das zu beschichtende Produkt 10 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1 10 A/dm<sup>2</sup> anodisch geschaltet. Dabei wurde an der Produktoberfläche eine Schicht von ca. 2  $\mu\text{m}$  abgetragen. Danach wurde umgepolt und das Teil 1 Stunde bei 1,5 A/dm<sup>2</sup> kathodisch geschaltet. Es wurde eine AlMg-Schicht mit 23-25% Mg-Anteil und einer Schichtstärke von ca. 18  $\mu\text{m}$  abgeschieden.

**[0028]** Anschließende Haftfestigkeitstests zeigten sowohl beim Gitterschnitttest als auch beim Wärmeschocktest keine Schichtablösungen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyt getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyt erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)

10



als Elektrolyt enthält,  $n$  gleich 0 oder 1 ist,  $M$  gleich Natrium oder Kalium ist und  $R^1, R^2, R^3, R^4$  gleich oder verschieden sein können, wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  eine  $C_1$  bis  $C_4$  Alkylgruppe sind und als Lösungsmittel für den Elektrolyt ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus den Komplexen  $K[AlEt_4]$ ,  $Na[AlEt_4]$  und  $AlEt_3$  eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Komplexe zu  $AlEt_3$  1:0,5 bis 1:3, vorzugsweise 1:2 ist.

25 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass 0 bis 25 mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 mol-%  $Na[AlEt_4]$  bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen  $K[AlEt_4]$  und  $Na[AlEt_4]$  eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 mol  $K[AlEt_4]$ , 0,2 mol  $Na[AlEt_4]$  2,0 mol  $AlEt_3$  in 3,3 mol Toluol eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$  und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{AlEt}_3$  eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare  
5 Verhältnis von  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$  zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  4:1 bis 1:1, vorzugsweise 2:1 ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das mo-  
lare Verhältnis von  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  zu  $\text{AlEt}_3$  1:2 ist.
- 10 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 mol  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$ , 0,5  
mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und 1 mol  $\text{AlEt}_3$  in 3 mol Toluol eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die elektrolytische Beschichtung bei Temperaturen von  
15 80 bis 105°C, vorzugsweise 91 bis 100°C erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, vor-  
20 zugsweise 5 bis 15 min durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Vorbehandlung bei einer anodischen Belastung der Werk-  
stoffe mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm<sup>2</sup>,  
25 durchgeführt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07632

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D5/42 C25D3/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 55 666 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 8 June 2000 (2000-06-08) cited in the application page 2, line 65 -page 3, line 11,19-21,43-47 the whole document ---	1-10
Y	DE 21 22 610 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 23 November 1972 (1972-11-23) cited in the application	1-10
A	example 8 page 3, line 86 -page 4, line 52 page 4, line 69-73 page 4, line 89 -page 5, line 2 claims 1,3,21-31 ---	11 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 November 2003

Date of mailing of the International search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
PCT/EP 03/07632**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 12 12 213 B (ALUMINIUM WALZWERKE SINGEN) 10 March 1966 (1966-03-10) cited in the application column 1, line 26-49 column 2, line 47-52 -----	1,11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/07632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19855666	A	08-06-2000	DE 19855666 A1 AT 220129 T CA 2352800 A1 DE 59901980 D1 WO 0032847 A2 EP 1141447 A2 JP 2002531698 T	08-06-2000 15-07-2002 08-06-2000 08-08-2002 08-06-2000 10-10-2001 24-09-2002
DE 2122610	A	23-11-1972	DE 2122610 A1 AT 314927 B BE 783082 A1 CH 576006 A5 FR 2137582 A5 GB 1365009 A IT 955228 B JP 56032398 B LU 65300 A1 NL 7205056 A SE 400317 B US 3969195 A US 4101386 A US 4148204 A ZA 7202607 A	23-11-1972 25-04-1974 01-09-1972 31-05-1976 29-12-1972 29-08-1974 29-09-1973 27-07-1981 23-08-1972 09-11-1972 20-03-1978 13-07-1976 18-07-1978 10-04-1979 31-01-1973
DE 1212213	B	10-03-1966	NONE	

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 03/07632

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C25D5/42 C25D3/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 55 666 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 8. Juni 2000 (2000-06-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 65 -Seite 3, Zeile 11,19-21,43-47 das ganze Dokument ---	1-10
Y	DE 21 22 610 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 23. November 1972 (1972-11-23) in der Anmeldung erwähnt	1-10
A	Beispiel 8 Seite 3, Zeile 86 -Seite 4, Zeile 52 Seite 4, Zeile 69-73 Seite 4, Zeile 89 -Seite 5, Zeile 2 Ansprüche 1,3,21-31 ---	11 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

17. November 2003

02/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zech, N

**INTERNATIONALER suchERCHENBERICHT**International Aktenzeichen  
PCT/EP 03/07632

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 12 12 213 B (ALUMINIUM WALZWERKE SINGEN) 10. März 1966 (1966-03-10) In der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 26-49 Spalte 2, Zeile 47-52 -----	1,11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/07632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19855666	A	08-06-2000		DE 19855666 A1 AT 220129 T CA 2352800 A1 DE 59901980 D1 WO 0032847 A2 EP 1141447 A2 JP 2002531698 T		08-06-2000 15-07-2002 08-06-2000 08-08-2002 08-06-2000 10-10-2001 24-09-2002
DE 2122610	A	23-11-1972		DE 2122610 A1 AT 314927 B BE 783082 A1 CH 576006 A5 FR 2137582 A5 GB 1365009 A IT 955228 B JP 56032398 B LU 65300 A1 NL 7205056 A SE 400317 B US 3969195 A US 4101386 A US 4148204 A ZA 7202607 A		23-11-1972 25-04-1974 01-09-1972 31-05-1976 29-12-1972 29-08-1974 29-09-1973 27-07-1981 23-08-1972 09-11-1972 20-03-1978 13-07-1976 18-07-1978 10-04-1979 31-01-1973
DE 1212213	B	10-03-1966		KEINE		